

## ENERGY BEAM-CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

Patent number: JP10101718  
 Publication date: 1998-04-21  
 Inventor: TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU  
 Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD  
 Classification:  
 - International: C08F2/50  
 - european:  
 Application number: JP19960279926 19961002  
 Priority number(s):

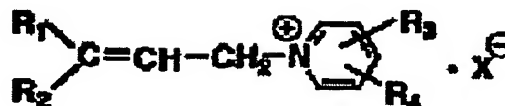
Also published as:

JP10101718 (

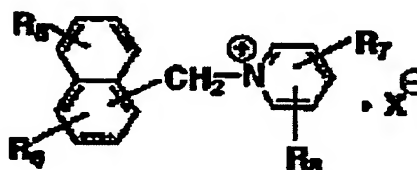
## Abstract of JP10101718

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an energy beam-curable compsn. contg. a pigment which has improved curability and gloss by including a cationically polymerizable material, a pyridinium salt compd., and a specified sulfonium salt.

**SOLUTION:** This energy beam-curable compsn. comprises: 34.7 to 99.7wt.% cationically polymerizable compd., such as an epoxy-contg. compd., a vinyl compd., or a spiro-orthocarbonate compd.; and 0.3 to 15wt.% in total of 1 to 60 pts.wt. pyridinium salt compd. represented by formula I or II (wherein R1 represents H, an alkyl, or cyano; R2 represents an alkyl or a (substd.) phenyl; R3 and R4 represent H, a halogen, an alkyl, an alkoxy, nitro, cyano, vinyl, carbamoyl, or an alkamoyl; R5 and R6 represent H, an alkyl, a halogen, or an alkoxy; R7 and R8 represent H, a halogen, an alkyl, an alkoxy, nitro, cyano, vinyl, carbamoyl, or an alkanyl; and X represents SbF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub>, or BF<sub>6</sub>) and 99 to 40 pts.wt. sulfonium salt compd., as a photocationic polymn. initiator, having a max. molar extinction coefficient of not less than 100 at wavelengths of not less than 360nm.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101718

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 F 2/50

識別記号

F I

C 0 8 F 2/50

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-279926

(22) 出願日 平成8年(1996)10月2日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 顔料系で特に硬化性に優れ、硬化物は、光沢に優れた新規なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 カチオン重合性物質 (A) とビリジウム塩化合物 (B) と光カチオン重合開始剤として波長 360 nm 以上の波長領域における最大モル吸光係数が 100 以上であるスルホニウム塩 (C) を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン重合性物質（A）とビリジニウム塩化合物（B）と光カチオン重合開始剤として波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩（C）を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】スルホニウム塩（C）がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とする請求項1のエネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】顔料（D）を含有することを特徴とする請求項1または2のエネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】請求項1ないし3の何れか一項に記載の組成物の硬化物。

【請求項5】請求項4に記載の組成物の硬化物皮膜を有する物品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関し、更に詳しくは、光照射又は光照射と熱により硬化するカチオン重合性組成物及びその硬化物に関する。特に顔料を含む組成物において、硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光照射によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物の例は、特開昭50-151997号公報、特開昭50-158680号公報等に記載されている。加熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物が記載されているものとして、特開昭56-152833号公報、特開昭58-37003号公報、特開昭63-223002号公報、特開平2-178319号公報、特開平3-17119号公報などが知られている。また、光照射及び熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物について、特開平2-196812号公報に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記に述べたように、光照射又は光照射と熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物は、種々検討されているが、顔料を含有してなる組成物に関する硬化性が不十分であり、改善の提案も十分ではない。又、光重合性組成物の使用分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新規な組成物の提供は重要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、カチオン重合性物質を含有する組成物において、ビリジニウム塩化合物と光カチオン重合開始剤として波長360nm以上の波長領

域において最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩を含有させることにより、硬化性に優れ、特に顔料を含有する組成物においても硬化性の優れたエネルギー線硬化性組成物においても硬化性の優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、（1）カチオン重合性物質（A）とビリジニウム塩化合物（B）と光カチオン重合開始剤として波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩

（C）を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、（2）スルホニウム塩（C）がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とする

（1）のエネルギー線硬化性組成物、（3）顔料（D）を含有することを特徴とする（1）または（2）のエネルギー線硬化性組成物、（4）（1）ないし（3）の何れか一項に記載の組成物の硬化物、（5）（4）に記載の組成物の硬化物皮膜を有する物品、に関する。

【0005】本発明の組成物において、好ましいカチオン重合性物質（A）の具体例としては、例えばエポキシ基を有する化合物、ビニル型化合物、スピロオルソカーボネート化合物等があげられる。エポキシ基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック等のノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応物であるノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテル、多価アルコール類のポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサノール、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、2-〔3，4-エポキシシクロヘキシル-5，5-スビロー3，4-エポキシ〕シクロヘキサノメタジオキサン、1，2-エポキシ-p-ビニルシクロヘキセン等の脂環式エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0006】ビニル型化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサノジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパント

リビニルエーテル等のアルキルポリビニルエーテル類；  
1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、m-  
フェニレンビス（エチレングリコール）ジビニルエー  
テル等のアラルキルジビニルエーテル類；ヒドロキノ  
ンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル  
等のアリールジビニルエーテル類；ポリエステルポリビ  
ニルエーテル類；ポリウレタンビニルエーテル類等があ  
る。

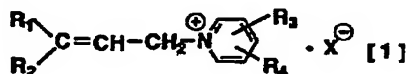
【0007】スピロオルソカーボネート化合物として  
は、例えば1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ  
【5, 5】ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5,  
7, 11-テトラオキサスピロ【5, 5】ウンデカン等  
や1, 4, 6-トリオキサスピロ【4, 4】ノナン、2-  
メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ【4, 4】ノ  
ナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ【4, 5】デカン  
等のスピロオルソエステル化合物がある。

【0008】これらの成分（A）は単独若しくは2種以  
上を併用して用いても差し支えない。また、これらの成  
分（A）のうち特にエポキシ基を有する化合物が好んで  
使用される。

【0009】本発明で用いる成分（B）のビリジニウム  
塩化合物としては、置換基を有していても良いビリジ  
ンの窒素原子にメチレン鎖を介して置換基が結合したN-  
置換メチル-ビリジニウム塩であれば特に制限無く、例  
えば下記一般式【1】

【0010】

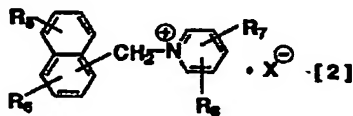
【化1】



【0011】（式中、 $R_1$  は、水素原子、アルキル基又  
はシアノ基を表し、 $R_2$  は、アルキル基又は置換され  
ていてもよりフェニル基を表し、 $R_3$  及び $R_4$  は、それぞ  
れ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ  
基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモニール基  
又はアルカノイル基を表し、 $X$  は $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、  
 $PF_6^-$ 、又は $BF_4^-$ を表す。）で示される化合物、または  
下記一般式【2】

【0012】

【化2】



【0013】（式中、 $R_5$ 、 $R_6$  は、水素原子、アルキ  
ル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を表し、 $R_7$  及び $R_8$   
は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ  
基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモニール基  
又はアルカノイル基を表し、 $X$  は $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、

$PF_6^-$ 、又は $BF_4^-$ を表す。）で示される化合物があげら  
れる。

【0014】上記一般式【1】において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、  
 $R_3$ 、 $R_4$ におけるアルキル基としては、例えばメチ  
ル、エチル、プロピル、ブチル等のC1～C5のアルキ  
ル基があげられ、 $R_3$ における置換されていてもよりフ  
ェニル基としては、例えばp-メトキシフェニル基、p-  
クロロフェニル基等があげられる。 $R_3$ 、 $R_4$ におけ  
るハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等  
があげられる。 $R_3$ 、 $R_4$ におけるアルコキシ基として  
は、例えばメトキシ基、エトキシ基のC1～C5のアル  
コキシ基が、又アルカノイル基としては、例えばメチ  
ルカルボニル基、エチルカルボニル基等があげられる。

【0015】上記一般式【2】において、 $R_5$ 、 $R_6$ 、  
 $R_7$ 、 $R_8$ におけるアルキル基としては、例えばメチ  
ル、エチル、プロピル、ブチル等のC1～C5のアルキ  
ル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、C  
l、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例  
えばメトキシ基、エトキシ基のC1～C5のアルコキシ  
基があげられる。 $R_7$ 、 $R_8$ におけるアルカノイル基と  
しては、例えばメチルカルボニル基、エチルカルボニ  
ル基等があげられる。この一般式【1】または一般式

【2】で示される化合物の具体例としては、例えば特開  
平5-132461号公報や特開平5-262813号公報に記載されて  
いる化合物があげられる。

【0016】本発明で用いられるビリジニウム塩化合物  
は、例えば置換メチルハロゲンイドと置換基を有してい  
ても良いビリジンを等モルずつ、必要に応じてメチルア  
ルコール、アセトン、アセトニトリル等の不活性溶媒存  
在下にて室温から還流温度で数時間から30日間反応さ  
せ、次いで、得られた生成物をイオン交換を行うことによ  
って得ることができる。イオン交換に用いられる塩とし  
ては、例えば、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、又は $BF_4^-$ のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を例示する  
ことができる。

【0017】具体的には、例えば一般式【1】で示され  
る化合物は、シンナミルプロマイド、クロチルプロマイ  
ド、1-ブロモ-3-メチル-2-ブテン等の3-置換  
-1-ハロゲン-2-ブテンとビリジン又はビリジン誘  
導体とを等モルずつ、必要に応じてメチルアルコール、  
アセトン、アセトニトリル等の不活性溶媒存在下にて室  
温から還流温度で数時間から30日間反応させ、次い  
で、得られた生成物をイオン交換を行うことによって得  
ることができる。イオン交換に用いられる塩としては、  
例えば、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、又は $BF_4^-$ のアル  
カリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を例示することが  
できる。

【0018】また、一般式【2】で示される化合物は、  
例えばα-ブロモメチルナフタレン又はβ-ブロモメチ  
ルナフタレンのようなハロゲン化メチルナフタレン誘導

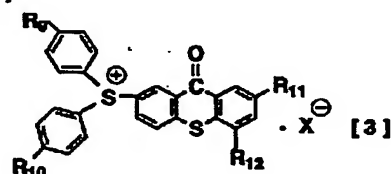
体とビリジンを又はビリジン誘導体とを等モルずつ、必要に応じてメチルアルコール、アセトン、アセトニトリル等の不活性溶媒存在下にて室温から還流温度で数時間から30日間反応させ、次いで、得られる生成物をイオン交換させて得ることができる。イオン交換に用いられる塩としては、例えば、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、又は $\text{BF}_4^-$ のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩が例示される。

【0019】本発明で使用する成分(C)である波長360nm以上の波長領域において最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩は、光カチオン重合開始剤として作用するもので、光照射のみにより分解し、カチオン重合を開始するものである。その例としてチオキサントン構造を有するスルホニウム塩、アンスラキノン構造を有するスルホニウム塩、アクリドン構造を有するスルホニウム塩等を挙げるができる。チオキサントン構造を有するスルホニウム塩は例えば下記的一般式

〔3〕

【0020】

〔化3〕



20

\*

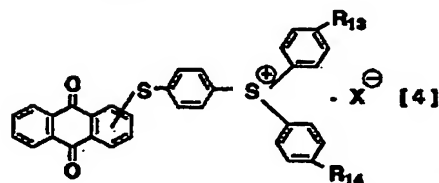
表1

化合物No.	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	X
1-1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PF <sub>6</sub>
1-2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SbF <sub>6</sub>
1-3	-F	-F	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SbF <sub>6</sub>
1-4	-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PF <sub>6</sub>
1-5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	PF <sub>6</sub>
1-6	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	SbF <sub>6</sub>
1-7	-F	-F	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	PF <sub>6</sub>
1-8	-F	-F	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	SbF <sub>6</sub>
1-9	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	SbF <sub>6</sub>
1-10	-H	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
1-11	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Cl	-H	PF <sub>6</sub>
1-12	-F	-F	-Cl	-H	PF <sub>6</sub>
1-13	-F	-F	-Cl	-H	SbF <sub>6</sub>

【0023】アンスラキノン構造を有するスルホニウム塩は例えば下記的一般式〔4〕

【0024】

〔化4〕



【0025】(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキルオキシ基またはアルコキシ基を表し、Xは $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、または $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ )で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のC1~C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1~C5のアルコキシ基があげられ、ヒドロキシアルキルオキシ基としては、例えばヒドロキシメチルオキシ基、ヒドロキシエチルオキシ基等のC1~C5のヒドロキシアルキルオキシ基があげらる。その具体例を表1にあげる。

【0022】

〔表1〕

。F、)を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のC1~C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基等のC1~C5のアルコキシ基があげられる。その具体例を表2にあげる。

【0026】

【表2】

表2

化合物No.	置換位置	R <sub>11</sub>	R <sub>14</sub>	X
2-1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	PF <sub>6</sub>
2-2	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	SbF <sub>6</sub>
2-3	1	-F	-F	SbF <sub>6</sub>
2-4	1	-H	-H	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
2-5	2	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	SbF <sub>6</sub>

注) 置換位置とはアントラキノン骨格上の硫黄原子の結合位置のことである。

【0027】アクリドン構造を有するスルホニウム塩は 20  
例えば下記的一般式【5】

\*

表3

化合物No.	R <sub>11</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	X
3-1	-F	-F	-Cl	-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	SbF <sub>6</sub>
3-2	-F	-F	-Cl	-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	PF <sub>6</sub>

【0031】これらのスルホニウム塩以外にも、例えば特開平8-165290号公報に記載されている化合物が例示される。本発明で使用する上記の(C)成分としては、波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上、好ましくは1000以上、特に好ましくは2000以上であるものがよい。波長360nm以上で吸収が無かったり、モル吸光係数が100以下の場合、硬化しなかったりあるいは硬化が遅く問題となる。

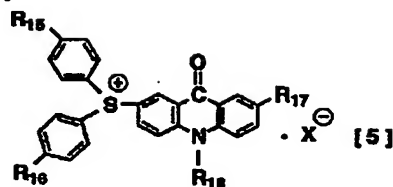
【0032】これらのスルホニウム塩のうち好ましいものとしては、例えばNo.1-2、No.1-6、No.1-7、No.1-8、No.1-11、No.1-12、No.1-13等のチオキサントン構造を有するスルホニウム塩があげられる。

【0033】本発明では、任意成分として顔料(D)を使用する。顔料(D)の具体例としては、例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン、ベンガラ、二酸化チタンあるいは酸化アルミニウムで被覆されたルチル型二酸化チタン等の無機顔料、シアニングリーン、シアニブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、レークレッドC、パーマネントレッドF5R等の有機顔料等を挙げることができる。

【0034】本発明の組成物の各成分(A)~(D)の使用割合は、(A)成分は、本発明の組成物中、34.7~99.7重量%が好ましく、特に好ましくは49.7~99.7重量%である。(B)成分+(C)成分の総量は、本発明の組成物中、0.3~15重量%が好ま

\*【0028】

【化5】



【0029】(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>17</sub>は、それぞれハロゲン原子又はアルキル基を、R<sub>18</sub>はアルキル基を、XはSbF<sub>6</sub>。又はPF<sub>6</sub>を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等のC1~C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられる。その具体例を表3にあげる。

【0030】

【表3】

しく、特に好ましくは1~10重量%である。(B)成分と(C)成分の総量を100重量部とした場合、(B)成分と(C)成分の使用比率は、(B)成分は1~60重量部が好ましく、特に好ましくは10~50重量部であり、(C)成分は、40~99重量部が好ましく、特に好ましくは50~90重量部である。(D)成分は、0~70重量%が好ましく、特に好ましくは10~60重量%である。

【0035】本発明の組成物には、重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や改質のための樹脂類(例えば、アクリルポリマー、ポリウレタンポリマー、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルポリマー、アクリロニトリルゴム等)、また例えば、電気特性を改良する目的で有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリオールその他の可とう性ブレポリマーを混合することができ、更に、染料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、光安定剤、カップリング剤、有機溶剤等を混合して用いることができる。

【0036】本発明のエネルギー線硬化性組成物は(A)~(D)成分を、更に必要に応じ他の成分を、混合、溶解、分散、混練により調製するか又は(A)、(C)及び(D)成分を、更に必要に応じ他の成分を、まず混合、溶解、分散、混練後、(B)成分を混合、溶解し調製することができる。

【0037】本発明の硬化性組成物は、基材に膜厚が好ましくは1～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～50 $\mu\text{m}$ となるように塗布後、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒～数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。基材としては、例えば金属、木材、紙、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等があげられる。本発明の硬化性組成物の基材への塗布方法としては、例えばスクリーン印刷、乾式オフセット印刷等の印刷法、ロールコータ、スピンコータ、バーコータ等のコータを用いる方法等があげられる。適当なエネルギー線としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる200nm～500nmの波長を有するエネルギー線を使用するのが好ましい。エネルギー線への暴露は、エネルギー線の強度によるが、通常0.1秒～10秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗装物については、それ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒～数分後には重合により硬化するが、重合反応を促進するために、エネルギー線照射時またはエネルギー線照射後加熱するのが好ましい。

【0038】本発明の組成物の具体的な用途としては、例えば食缶等の金属缶用のホワイトインキ、各種印刷インキ、塗料、レジストインキ、目止め剤、接着剤等があげられる。本発明の組成物の硬化皮膜を有する物品としては、例えば食缶用缶等の金属缶があげられる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

(B)成分の合成例)

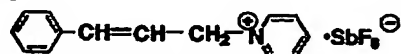
合成例1

シンナミブロマイド19.7部とビリジニウム20部を混合し、室温で2日間反応した。得られた固形物をエチルエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体のシンナミルビリジニウムブロマイドを得た。収率89%

次いでシンナミルビリジニウムブロマイド27.6部を水150部に溶解させ、六フッ化アンチモン酸ナトリウム27.4部を加えてよく攪拌し、0℃に冷却した。水溶液部分をデカンテーションし、エチルエーテルで洗浄後、再びエチルエーテルをデカンテーションし、0℃に冷却した。固化した化合物をろ別し、40℃で減圧乾燥した。収率90%、得られたビリジニウム塩、シンナミルビリジニウムヘキサフルオロアンチモネートは、下記構造式で示される。

【0040】

【化6】



【0041】このもののスペクトルデータは下記のとおりであった。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1648, 1490, 1439, 752, 703, 609

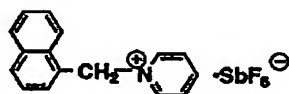
【0042】合成例2

$\alpha$ -ブロモメチルナフタレン22.1部、ビリジニウム20部を混合し、室温で2日間反応した。得られた固形物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の $\alpha$ -ナフチルメチルビリジニウムブロマイドを得た。収率90%

次いで $\alpha$ -ナフチルメチルビリジニウムブロマイド30.0部を水とメチルエチルケトンの5:5の混合水溶液100部に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリ30部を加えて、よく攪拌し、0℃に冷却した。水溶液部分をデカンテーションし、エチルエーテルで洗浄後、再びエチルエーテルをデカンテーションし、0℃に冷却した。固化した化合物をろ別し、40℃で減圧乾燥した。収率87%、得られたビリジニウム塩の $\alpha$ -ナフチルメチルビリジニウムヘキサフルオロアンチモネートは、下記構造式で示される。

【0043】

【化7】



【0044】このもののスペクトルデータは下記のとおりであった。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3036, 1648, 1515, 1439, 753, 702, 608

【0045】実施例1～3、比較例1～3

表1に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、三本ロールミルで混練した。これをアルミニウム板の上に10 $\mu$ の厚さにバーコーターで塗布し、メタルハライドランプ(80W/ $\text{cm}^2$ )で8cmの距離から紫外線を200mJ/ $\text{cm}^2$ 照射し、次いで100℃で5分間加熱し硬化させた。調製された組成物の硬化性、硬化塗膜の光沢について試験した。それらの結果を表4に示す。

【0046】硬化性

紫外線照射後：硬化塗膜をメチルエチルケトンに染み込ませた脱脂綿でラビングして塗膜に変化がない回数を測定した。

加熱後：硬化塗膜をメチルエチルケトンに染め込ませた脱脂綿でラビングして塗膜に変化がない回数を測定した。

光沢：硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢がやや良好である。

△・・・ややくもりがある。

×・・・全く光沢がない。

【0047】

【表4】

表4

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
) 成分						
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-						
3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキ						
シレート	84	68	84	84	84	84
ビスフェノールAジグリシジルエーテル		20				
(B) 成分						
合成例1で得たビリジニウム塩(B-1)	1			4		1
合成例2で得たビリジニウム塩(B-2)		1	1			
(C) 成分						
化合物No.1-7 *4	3		3		4	
化合物No.1-12 *5		3				
(D) 成分						
二酸化チタン(ルチル型)	100	100	100	100	100	100
その他						
UVI-6990 *1						6
ポリエステル樹脂 *2	10	6	10	10	10	10
界面活性剤(L-7604) *3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硬化性						
紫外線照射後(ラビング回数)	40	30	40	0	20	5
加熱後(ラビング回数)	200	200	200	200	50	200
	以上	以上	以上	以上		以上
光沢	○	○	○	○	○	×

【0048】

- 注) \*1 UVI-6990:ユニオンカーバイド(株)製、光カチオン重合開始剤。プロピレンカーボネート50%希釈品、波長360nm以上での吸収なし。
- \*2 ポリエステル樹脂:東洋紡績社製「バイロン220」分子量2000~3000。
- \*3 L-7604:日本ユニカー社製、界面活性剤。
- \*4 化合物No.1-7:光カチオン重合開始剤、波長384nmでモル吸光係数5000
- \*5 化合物No.1-12:光カチオン重合開始剤、波長387nmでモル吸光係数4580

【0049】表4の結果から明らかなように、本発明の組成物は、顔料を含有する組成において、紫外線による硬化性、光沢等に優れている。

【0050】

【発明の効果】本発明のエネルギー硬化性組成物は、潜

在性熱カチオン重合性開始剤であるビリジニウム塩化合物(B)と波長360nm以上で最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤(C)を併用することにより、特に顔料系で硬化性、光沢等に優れ、優れた物性の硬化物を与える。